

Jukka Rantanen

TITAANIHYDRAATIN OMINAISUUKSIEN YHTEYS
KALSINOINNIN KITEEN KASVUUN

Kemiantekniikan koulutusohjelma
2013

TITAANIHYDRAATIN OMINAISUUKSIEN YHTEYS KALSINOINNIN KITEEN KASVUUN

Rantanen, Jukka

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Syyskuu 2013

Ohjaaja: Vanha-Aho, Tuula, yliopettaja, SAMK, FL

Valvojat: Kallioinen, Jani, tutkija, FT

Lamminmäki, Ralf-Johan, tutkija, FT

Sivumäärä: 46

Liitteitä: 10

Asiasanat: titaanihydraatti, korrelaatio, saostus, kalsinointi

Työn tarkoituksena oli selvittää löytyykö selvää yhteyttä saostuksen tuotteen ja kalsinoinnin tuotteen välillä kiderakenneominaisuuksia vertailtaessa. Titaanihydraatin valmistusprosessi tehtiin laboratoriossa valmiista saostustuotteesta kalsinoituun näytteeseen asti. Eri vaiheet analysoitiin TSM (turbidity spektrofotometer) mittauksilla, joita verrattiin toisiinsa etsimällä korrelaatiota. Työssä tarkasteltiin myös eri kiderakenteiden ominaisuuksia saostuksen ja valkaistun näytteen välillä

UV-spektrofotometrillä ajatut arvot olivat aallonpituus alueella $\lambda=190-1100\text{nm}$. PC-ohjatun laskennan jälkeen saatuja arvoja vertailtiin kunkin näytteen myöhempään vaiheeseen ja myös eri päivien näytteisiin korrelaatiota hakien. Mittausarvoista etsittiin myös lineaarista yhteyttä visualisoimalla korrelaatioarvoja excel-kuvaajalla.

Mittausarvojen pieni vaihteluväli kertoi hyvästä toistettavuudesta, mutta samalla pimensi pienet muutokset mittauksista. Saostuksen ja kalsinoinnin tuotteen välille ei selvää korrelaatiota syntynyt saaduilla mittausarvoilla, mutta saostuksen ja valkaistun näytteen välillä voitiin sanoa olevan selvä yhteys.

Jatkotutkimuksissa lisäanalyysinä voitaisiin käyttää esimerkiksi monikorrelaatioregressiomatriisia nykyisistä mittausarvoista sekä lisätutkia valkaisun ja kalsinoinnin mahdollista korrelaatiota. Lisänäytteiden hankinta tähän aiheeseen liittyen on tarpeellista ja niiden yhdistäminen tämän opinnäytetyön mittausarvoihin.

TITANIUMHYDRATES PROPERTIES CORRELATION TO CALCINATIONS CRYSTAL GROWTH

Rantanen, Jukka

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

September 2013

Supervisor: Vanha-Aho, Tuula, principal lecturer, LicPhil

Instructors: Kallioinen, Jani, researcher, PhD

Lamminmäki, Ralf-Johan, researcher, PhD

Number of pages: 46

Appendices: 10

Keywords: titaniumhydrate, correlation, precipitation, calcination

The purpose of this thesis was to find out if there is a clear connection between precipitation and calcinations product at the factory. The production of titanehydrate was imitated from precipitation to the calcinations product in a laboratory size. SFM-values were gathered from different phases which were compared to find correlation. Also the correlation between precipitation and bleaching was under observation.

UV-spectrofotometric values were in the wavelenght area $\lambda=190-1100\text{nm}$. After a PC-controlled calculation the received values were compared to the same sample which was processed forward and also compared to every other sample in search for correlation. A linear comparison was also used to define the correlations.

For three months samples were gathered and measurements done. Measured value difference left little doubt in reliability of the correlations but in the other hand proves that the processes went well. No reliable correlation was found between precipitation and calcinations but an evident correlation was seen between precipitation and bleached product. A further research is necessary to find a connecting link between precipitation and calcinations.

For further analyses a multi correlation regression matrix would be in order to investigate the current values. Also research for further studies in correlation between precipitation and bleaching processes would be useful. Collecting further samples similar to these would be useful and unifying them to the values from this thesis.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	YRITYSESITTELY	8
2.1	Sachtleben Pigments	8
2.2	Porin tehdas	9
3	MÄÄRITELMÄT JA LYHENTEET	10
4	TEORIA.....	11
4.1	Titaanidioksidi	11
4.2	Saostus	12
4.3	Esipesu ja suodatus	12
4.4	Valkaisu	12
4.5	Jälkipesu	12
4.6	Valmennus.....	13
4.7	Kuivaus	13
4.8	Kalsinointi	13
4.9	Jauhatus	13
4.10	Analyysit	14
4.10.1	TSM-menetelmä	14
5	PROSESSOINTIVAIHEET	15
5.1	Saostus	15
5.2	Esipesu ja suodatus	16
5.2.1	Esipesu ja suodatus laboratoriossa	16
5.3	Valkaisu	18
5.3.1	Valkaisu laboratoriossa.....	18
5.4	Jälkipesu	19
5.4.1	Jälkipesu laboratoriossa	19
5.5	Valmennus.....	20
5.5.1	Laboratoriovalmennus	20
5.6	Kuivaus	21
5.7	Murskaus	23
5.8	Kalsinointi	23
5.8.1	Kalsinointi laboratoriossa	23
5.8.2	Anataasin kalsinointi.....	24
5.8.3	Rutiilin kalsinointi	25
5.9	Jauhatus	25
5.10	Absorption lineaarisuuden tutkiminen	25
5.10.1	Näyteanalysointi	25

6	NÄYTTEIDEN KÄSITTELY JA ANALYSOINTI.....	26
6.1	Näytteistä tehtävät analyysit.....	27
6.1.1	Saostunäytteen analysointi.....	27
6.1.2	Valkaistun massan analysointi.....	30
6.1.3	Kalsinoidun näytteen analysointi.....	31
7	TYÖN TULOKSET.....	31
7.1	Tulosten käsittely.....	32
7.2	Analyyssiarvojen luotettavuuden todentaminen.....	35
7.2.1	Hajontaväli.....	35
7.2.2	SFM-käyrien tulkinta luotettavuuden suhteen.....	36
7.3	Saostusnäytteet.....	37
7.3.1	LA.....	37
7.3.2	Saalis.....	38
7.3.3	Ydin-%.....	38
7.3.4	Aallonpituus absorbanssin maksimiarvolla.....	38
7.3.5	SFM-arvot.....	38
7.3.6	Laskennallinen saalis.....	39
7.4	Valkaistut näytteet.....	39
7.4.1	Saostus-valkaisu korrelaatio.....	39
7.5	Kalsinoidut näytteet.....	40
7.5.1	Saostus-kalsinointi korrelaatio.....	40
8	VIRHEARVIOINTI.....	40
8.1	Inhimilliset virheet.....	41
8.2	Käsittelyvirheet.....	41
8.3	Laitteistovirheet.....	41
8.4	Virheellinen näyte.....	41
8.5	Hajonta ja pisteiden vähyys.....	42
9	TULOSTEN TARKASTELU.....	42
10	PÄÄTELMÄT JA JATKOTOIMENPITEET.....	44
	LÄHTEET.....	45
	LIITTEET	

LIITE 1. Saatu saalis absorbanssin funktiona anataasille

LIITE 2. Saatu saalis absorbanssin funktiona rutiilille

LIITE 3. Anataasin normalisoidut SFM-käyrät kalsinoiduista **näytteistä**

LIITE 4. Rutiilin normalisoidut SFM-käyrät kalsinoiduista näytteistä

LIITE 5. Rutiilin saostusnäytteiden SFM-käyrät

LIITE 6. Saostuksen ja valkaisun korrelaatioarvoja rutiililla

LIITE 7. Saostuksen ja valkaisun korrelaatioarvoja anataasilla

LIITE 8. Saostuksen ja kalsinoinnin (910°C) korrelaatioarvoja rutiililla

LIITE 9. Saostuksen ja kalsinoinnin (950°C) korrelaatioarvoja anataasilla

LIITE 10. UV-spektrofotometrin koeajo tulokset

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoitus oli selvittää Sachtleben Pigments Porin tehtaan saostuksesta saatavan titaanidioksidihydraatin kidekoon ja siihen liittyvien mittausarvojen korrelaatiota kalsinoinnin tuotteen vastaaviin arvoihin. Työssä otettiin näytteitä ja käsiteltiin ne laboratorio olosuhteissa. Tuotannossa olevat titaanihydraattilajit ja niiden kiderakenteet olivat opinnäytetyön kohteina. Työ tapahtui kesäkuun ja elokuun välisenä aikana vuonna 2013.

Tuotannossa tapahtuva säätäminen kalsinoinnista saatavalle tuotteelle tapahtuu jo saostuksessa ja tämä aiheuttaa kalsinoinnista saatavalle tuotteelle analyysiviiveen. Tähän viiveeseen yritettiin saada ratkaisua tekemällä SFM analyysija niin saostuksesta saadusta, kalsinoidusta, kuten myös valkaistusta näytteestä, jotka oltiin prosessoitu laboratoriossa. Partikkelikokoa pidettiin parhaana korrelaatiokohteena ja siihen liittyviä eri arvoja, esim. SFMpsef, SFMsdef. Parhaimmillaan opinnäytetyön tulokset voisivat tuotannossa parantaa ennustettavuutta välillä saostus ja kalsinoinninpoisto. Saostusolosuhteiden säädön viiveaika voitaisiin pienentää päivistä tunteihin, välillä saostus-kalsinointi, jolloin kalsinoinnin tuotteen säätäminen optimaaliseksi tapahtuisi huomattavasti nopeammin.

Työn teoria osassa käytiin lävitse tuotannon prosessivaiheet pintapuoleisesti ja selvitettiin laboratoriossa tehdyt analyysit ja prosessit. Työn käytännön vaiheessa rutiili- ja anataasikidemuodot prosessoitiin erikseen, mutta tehtiin yhteneväiset loppupäätelmät. Kaikki saadut arvot koottiin lopuksi yhteen ja analysoitiin. Näistä arvoista tehtiin päätelmät yhteenvedoksi. Jatkotoimenpiteitä ja haasteita uusiin tutkimuksiin tuli useita, kuten myös toimenpiteitä jo käytettäviin tuotannon laadun tarkkailuihin.

2 YRITYSESITTELY

Rockwood Holdings inc. omistaa Sachtleben Pigmentsin. Yrityksellä on yli 10000 työntekijää ympäri maailmaa ja liikevaihto vuonna 2011 oli 3.7 miljardia USD.

2.1 Sachtleben Pigments

Sachtleben Pigmentsin tuotannollisia tehtaita löytyy kolme, joista kaksi sijaitsee Saksassa (Krefeld-Uerdingen ja Duisburg) ja yksi Suomessa (Pori). Kaikki kolme tehdasta valmistavat titaanidioksidituotetta erilaisiin käyttö tarkoituksiin. Duisburgin tehtaalla on ainoa, joka valmistaa myös bariumsulfaattia. Työntekijöitä Sachtlebenin tehtailla on yhteensä noin 2250 ja tuotannollisesti jakauma on seuraavanlainen:

Tehdas	Krefeld-Uerdingen:	Duisburg:	Pori:
Tuotanto	107.000 t/v TiO_2	100.000 t/v TiO_2	130.000 t/v TiO_2
Tuotanto		100.000 t/v BaSO_4/ZnS	

Liikevaihto Sachtlebenillä oli vuonna 2012 n. 820 milj.EUR.

Huulipunat, aurinkovoiteet, vaatteet, älypuhelimet ja lukuisat muut päivittäistuotteet sisältävät titaanidioksidia (TiO_2). Päätuotteita Sachtlebenille ovat kuidut, kalvot, kosmetiikka, lääketeollisuus, elintarvikkeet, muovit, maalit sekä painovärit. Myös katalyyysiaineena, tulenkestävien aineiden pinnoilla sekä paperiteollisuudessa ominaisuuksien parannukseen voidaan titaanidioksidia käyttää. Ympäristö tuotteena saadaan tuotannon sivussa ferrosulfaattia, jota käytetään esimerkiksi veden puhdistukseen.

Pääkonttori Sachtlebenillä sijaitsee Duisburgissa ja myyntikonttorit Suomesta (Helsinki), Yhdysvalloista (New York) ja Kiinasta (Shanghai).

2.2 Porin tehdas

Porin tehtaalla tuotannossa valmistetaan rutiilipohjaisia, anataasipohjaisia ja UV-titaanidioksidi tuotteita. Anataasia ja rutiilia valmistetaan Porissa viidellä eri linjalla.



Kuva 1. Porin tehtaalla käytettävän ilmeniitin (musta) muutos valmistettuun pigmenttiin (valkoinen) /16/

3 MÄÄRITELMÄT JA LYHENTEET

Taulukko 1. Lyhenne ja sen määritelmä

SFM	Lyhenne sanasta spektrofotometri.
SFMps	Spektrofotometrinen partikkelikoko (spektrofotometric particle size).
SFMpsef	Efektiivisen titaatin partikkelikoko (spektrofotometric particle size effective).
SFMsdef	Efektiivisen titaatin keskimääräinen jakauma liuoksessa (spektrofotometric standard deviation effective).
L*calc	Kirkkausarvo näytteelle, joka saatiin SFM-laitteen analyysistä.
b*calc	Sävyarvo näytteelle, joka saatiin SFM-laitteen analyysistä.
R-%	Rutiili prosentti näytteestä. Kuinka paljon näytteessä on rutiilia ja kuinka paljon anataasia kokonais-titaani määrästä.
TS-vesi	Ionivaihdettu vesi, joka puhtaudeltaan riittää käsittely- ja käyttövedeksi kyseisen opinnäytetyön prosessointiin. Puhdistetaan tehtaalla vedenkäsittely laitoksella.
LA	Laskeuma-arvo näytteelle. [mm]
KA-%	Kuiva-aineen prosentuaalinen määrä näytteessä.

Taulukko 2. Kiderakenteet ja niiden lajinimet

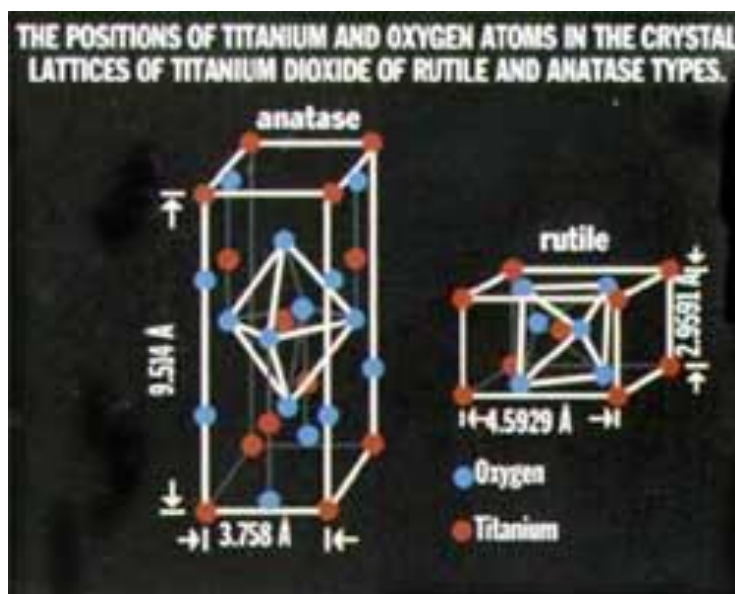
Rutiililajit	Anataasilajit
RDI	A
Rodi	
405	

4 TEORIA

Laboratoriokoossa ja -olosuhteissa tehtiin vaihe vaiheelta tuotantolinjoissa tapahtuvat prosessit. Laboratoriotyöt pyrittiin saamaan vastaavanlaisiksi, kuin tuotannossa tapahtuvat ja tässä edesauttoi jo vuosia jatkunut tutkimus- ja kehitystyö. Järjestelmällisyys ja identtisyys laboratoriotyössä oli avain työn lopussa tehtäviin päätelmiin ja jatkotoimenpiteisiin. Aiemmin tehtyjen perusteella voitiin ajallisesti rajata työn laajuus, jotta mahdollisesti tarvittava määrä tietoa saataisiin kerättyä. /18/

4.1 Titaanidioksidi

Titaanidioksidia esiintyy luonnossa kolmessa muodossa anataasi, rutiili ja ilmeniitti. Ilmeniitti on näistä yleisin ja sen kemiallinen kaava on $FeTiO_3$, jossa titaanidioksidin määrä vaihtelee 45-60%:n välillä. Rutiili ja anataasi ovat luonnon esiintyminä kemiallisesti samaa ainetta, mutta eroavat ominaisuuksiltaan. Rutiili on muodoista stabiilein ja anataasi riittävästi kuumennettaessa muuttuu rutiiliksi. Titaanidioksidi on hyvin reagoimaton aine, mutta saadaan liukenemaan fluorivetyyn ja kuumaan rikkihappoon. Titaanidioksidin hajuttomuus, mauttomuus myrkyttömyys ja reagoimattomuus muihin aineisiin antaa sille etulyöntiaseman muihin kaupallisiin pigmentteihin nähden. /1/



Kuva 2, Anataasin ja rutiilin kiderakenne /16/

4.2 Saostus

Saostuksessa tarkoitus on saada kiinteä titaanidioksidi-hydraatti pois väkevästä liuoksesta. Tarkoitus on saada TiO_2 mahdollisimman puhtaana ja hiukkaskooltaan mahdollisimman tasaisena. Saostuksessa oleva ”mustaliemi” kuumennetaan ja keitetään useita tunteja ja prosessin aikana tuote muuttuu valkoiseksi. Liemeen lisätään titaanidioksidi ytimiä, jotka alkavat keräämään saostumia ympärilleen ja suodatuksen avulla epäpuhtaudet poistetaan lietteestä. Saostuksen vaikuttavat tekijät ovat muun muassa lämpötila, titaanin konsentraatio, rikkihapon konsentraatio, raudan konsentraatio ja käytettävän nesteen viskositeetti. /4/

4.3 Esipesu ja suodatus

Esipesun ja suodatuksen tarkoitus on saada epäpuhtaudet pois kiintoaineesta. Saostuksessa muodostuneet sakat saadaan kerättyä suodatuslaitteistoon myöhempää vaiheistusta varten. Prosessi tapahtuu alipaineen avulla tietyllä suodatuspaperikarkeudella. /4/

4.4 Valkaisu

Valkaisussa pelkistetään esipesussa hapettunut kolmiarvoinen rauta kaksiarvoiseksi, jotta se saadaan poistettua massasta jälkipesussa. Pelkistyksessä käytetään sinkkiä (Zn) ja rikkihappoa (H_2SO_4). Sinkki saadaan reagoimaan lietteeseen sekoituksella ja tarpeeksi pitkällä ajanjaksolla. /5/

4.5 Jälkipesu

Jälkipesussa liuotetaan valkaisussa pelkistetty rauta ja muut epäpuhtaudet. Jälkipesu toimii samalla periaatteella kuin esipesu ja suodatus. /5/

4.6 Valmennus

Valmennuksen tarkoitus oli valmistella TiO_2 -massa kalsinointia varten. Valmennuksessa massaan lisättiin nestemäisessä muodossa olevia kemikaaleja. Nämä kemikaalit olivat kalium, alumiini ja fosfori.. Valmennuskemikaalien avulla voitiin säätää kalsinoidun tuotteen kutousarvoa, jauhattavuutta, sävyä, kidekokoa ja alisävyä haluttuun suuntaan. Molemmille kidemuodoille (anataasi ja rutiili) oli omat valmennuskemikaalit ja määrät. /7/

4.7 Kuivaus

Kuivauksessa poistettiin vettä näytteestä kalsinointia varten. Kuivaus oli työn vaiheita ei virallisesti löydy tuotannosta vaan kuivaus tehtiin ennen kalsinointia. Laboratoriossa kuivausta käytetään optimoimaan kalsinointia. /8/

4.8 Kalsinointi

Kalsinoinnissa poistetaan viimeiset nestemäiset aineet näytteestä. Jäämät sulfaatista ja rikkihaposta poistuvat korkean lämpötilan johdosta jo kalsinoinnin alkuvaiheessa. Kalsinoinnin tarkoitus on kasvattaa kidekokoa ja muodostaa optimaalinen kidejakauma ja -koko. Valmennuskemikaalit muodostavat pinnoitteen titaanidioksidin ympärille ja vaikuttavat kiteen kasvuun. Haluttu ominaisuus riippuu valmistettavasta pigmentistä ja sen lopputuotteen tarkoituksperästä. Lämpötilat kalsinoinnissa ovat lähellä 1000°C ja tässä lämpötilassa titaanioksidi kiteet muodostuvat. Kalsinoinnissa muodostuu anataasi tai rutiili TiO_2 kidemuodot. /9/

4.9 Jauhatus

Kalsinoidulle näytteelle suoritettiin kuulamylyjauhatus ennen SFM analysointia. Jauhatusesta saatujen näytteiden analysointi piti tapahtua 24 tunnin aikana jauhatuksen jälkeen. Syynä tähän oli hiukkasten takaisin agglomeroituminen. /18/

4.10 Analyysit

4.10.1 TSM-menetelmä

Menetelmällä mitataan valon läpäisyä tietyllä aallonpituudella (1100-190 nm). Pienen kiteiden sirottaessa valoa pienillä aallonpituuksilla ja isot kiteet isoilla aallonpituuksilla. Aallonpituuden mittaväli oli yksi nanometri. Turbiditeettispektri syntyy hiukkasista aiheutuvan sironnan ja absorptioyhteisvaikutuksesta. /15/

Menetelmän saatavia arvoja ovat SFM 1, -2, -3, -ps, -psef, -sdef, aggregaatit, L*calc, b*calc sekä absorptanssi arvot. Saaduista absorptanssi arvoista pystytään laskemaan mittausarvot abs(205-250) ja abs(550/1100). /10/

TSM-menetelmä on PC-ohjattu ja toimii tietyn pitoisuuden välillä. Mittauslaskenta käyttää saatua käyrää ja arvoja laskennallisten arvojen ratkaisemiseen (T-matriisi). /17/

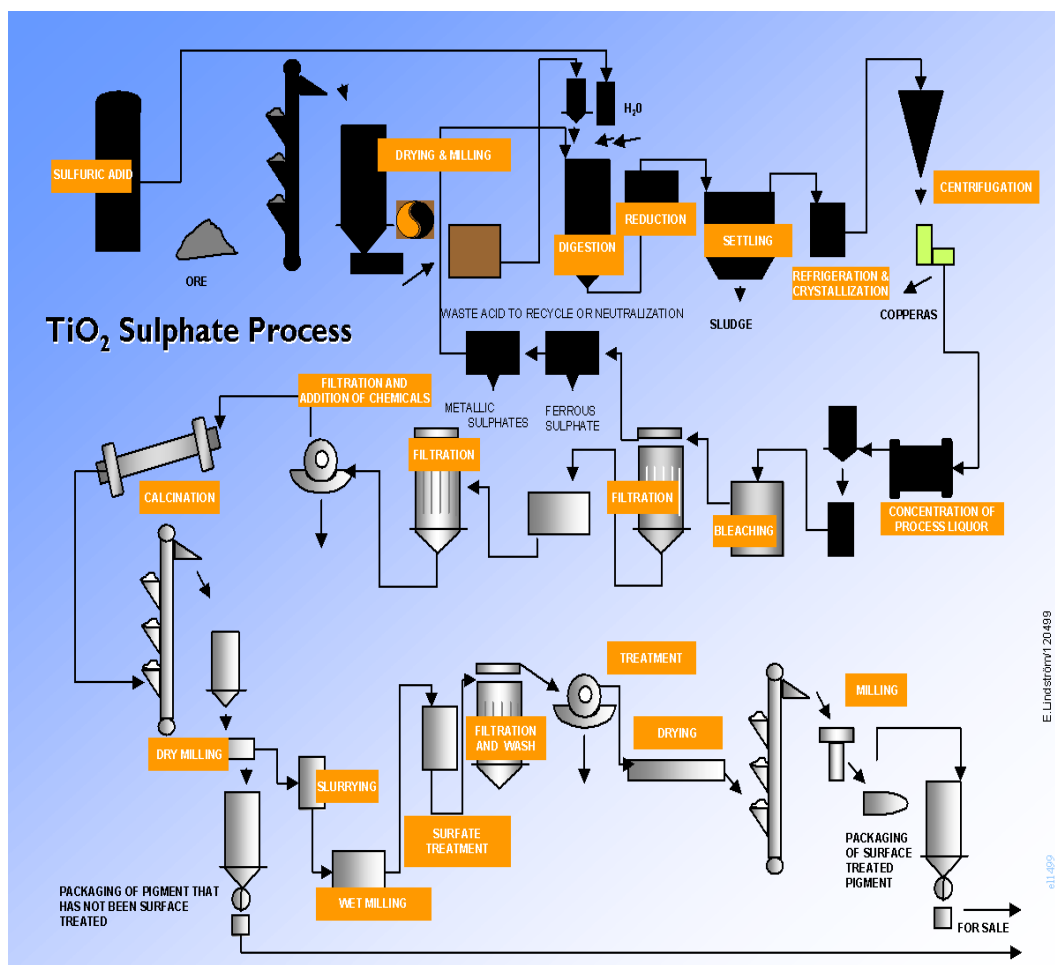


Kuva 3a. UV-spektrofotometri laite



Kuva 3b. Fysiikan laboratorion UV-spektrofotometrin näytekaappi

5 PROSESSOINTIVAIHEET



Kuva 4. TiO₂ tuotantolinja lohkokaaaviona /16/

5.1 Saostus

Näytteet otettiin tuotannon saostuksen jälkeen olevista puskurisäiliöistä. Tuotantolinjoista valittiin neljä linjasäiliötä, joista näytteet otettiin käsittelyä varten. Tuotannossa tapahtuvan saostuksen normaalitoimisuus oli ehto näytteiden hakuun ja analysointiin. Saostus ei muuten ollut relevantti tämän opinnäytetyön teossa. /4/

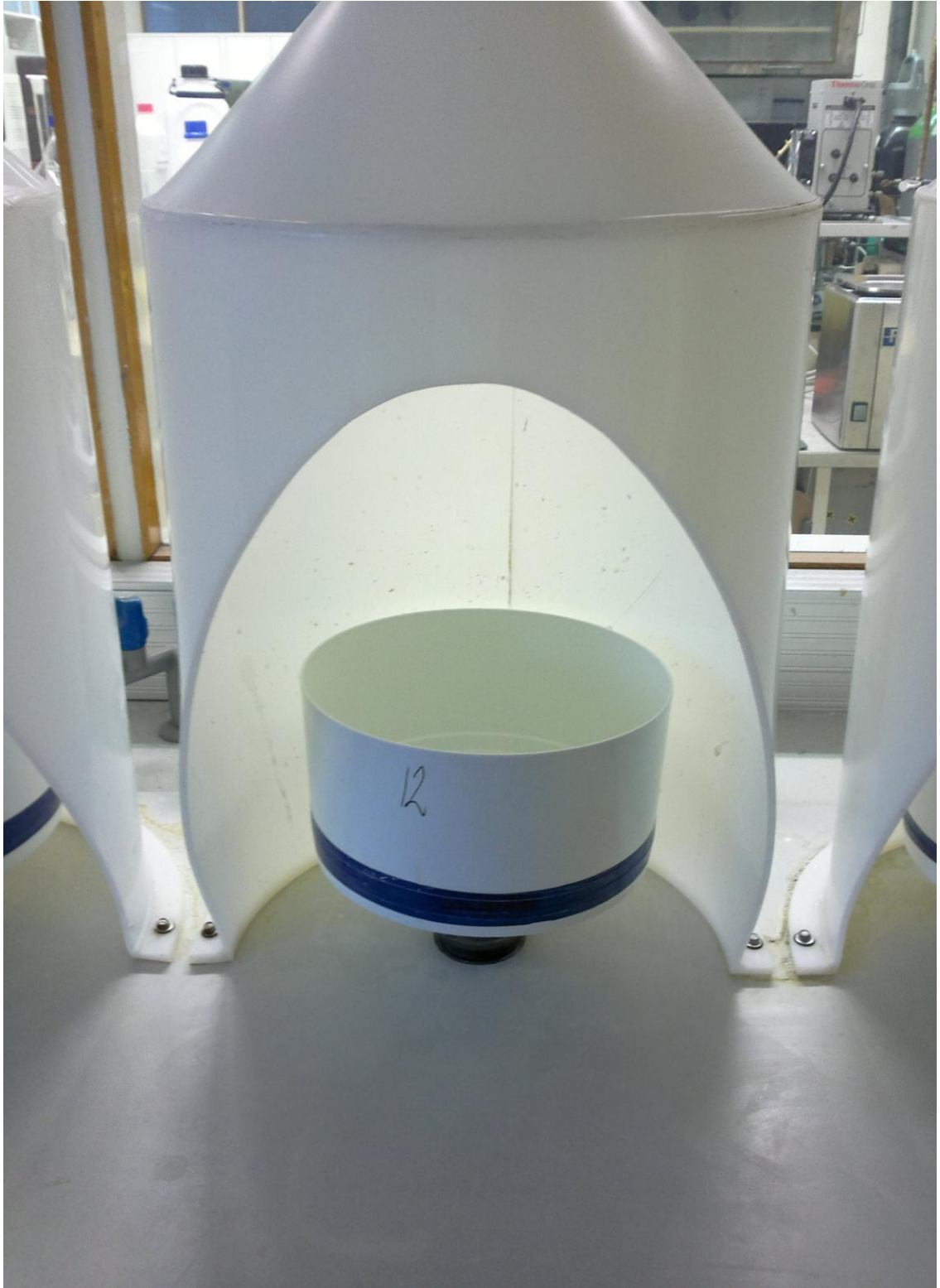
5.2 Esipesu ja suodatus

5.2.1 Esipesu ja suodatus laboratoriossa

Laboratoriopesut ja suodatukset hoidettiin büchner-suppiloilla, jonka päälle laitetaan Whatman 541 suodatinpaperi sekä sen alapuolelle GF/A suodatinpaperi. Suodatinpaperit kasteltiin ja laitteiston avulla suppiloon tehtiin alipaine. Alipaine tehtiin pumpulla ja käytössä ollut alipaine oli $-0,7 (\pm 0,03)$ baaria normaalista ilmapaineesta. Suodatettava massa saatiin laskemalla se vastaavasta pitoisuudesta tuotannon massasta. Tehtaan tuotannossa titaanidioksidi pitoisuus on noin 165 g/l ja suodatuksen tässä opinnäytetyössä tavoite oli ottaa noin 350 g TiO_2 .

$$\frac{350}{165} l = 2,121 l \quad (1)$$

Suodatettavaan saostusmassaan lisättiin 600 ml TS-vettä ja noin 35 ml suodatusapua-ainetta. Suodatuksen aikana pesuvetenä käytettiin $2,0 \text{ litraa}$ TS-vettä jotta massa ei kuivuisi suodatuksen aikana. Kuivumisen estäminen hoidettiin lisäämällä tasaisesti 200 ml:n määriä pesuvettä suodokseen.. Ensimmäisen pesun ja suodatuksen jälkeen suoritettiin toinen pesu ja suodatus samalle massalle. Massa sekoitettiin ensin 500 ml:aan TS-vettä ja suodatuspaperit vaihdettiin uusiin samanlaisiin. Pesuvesimäärä pysyi samassa $2,0 \text{ litrassa}$ TS-vettä. Pesujen jälkeen saatu kakku punnittiin ja sijoitettiin muovidekantteriin myöhempää käsittelyä varten. /4/



Kuva 5. Suodatus- ja pesusuppilo tuotekehityslaboratoriossa

5.3 Valkaisu

5.3.1 Valkaisu laboratoriossa

Punnittuun massaan lisättiin seuraavien laskukaavojen mukaiset määrät reagensseja.

Jos massan painoksi saatiin 500 grammaa, ovat reagenssien määrät seuraavanlaiset:

$$\text{Zn} \rightarrow \frac{500g}{100g} * 100mg = 500mg \quad (2)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \frac{500g}{100g} * 5,5ml = 27,5ml \quad (3)$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{500g}{100g} * 35ml = 175ml \quad (4)$$

Vesi lisättiin, jottei massa pääsisi kuivumaan ennen käsittelyä. Rikkihappo lisättiin veden sekoituksen jälkeen ja kun liete saatiin mahdollisimman homogeeniseksi sinkki lisättiin. Liete lämmitettiin 80 asteen lämpötilassa. Valkaisu aika oli 2 tuntia ja 30 minuuttia. /5/



Kuva 6. Valkaisuallas termostaatilla ja sekoittimilla varustettuna

5.4 Jälkipesu

5.4.1 Jälkipesu laboratoriossa

Ennen jälkipesua valkaisun onnistuminen varmennettiin pikatestillä. Pikatestissä pienosa valkaistua lietettä kastettiin kaliumtiosyanaattiin, joka oli laitettu tippalevyille. Perusteellisesti valkaistu liete antoi keltaisen värin ja hivenaineita tai kolmiarvoista rautaa sisältävä näyte punertavan värin. Punertava väri merkitsisi kolmiarvoisen raudan vielä vaikuttavan lietteessä ja valkaisua olisi vielä jatkettava ja sinkkiä lisättävä.

Jälkipesuun tarvittiin samanlainen suodatinpaperipari kuin oli esipesussa käytössä. WHATMAN 541 päällä ja WHATMAN GF/A alla. Valkaistu liete suodatettiin paperien lävitse alipaineella. /5/



Kuva 7. Laboratorion suodatuksessa käytettävä pumppu

Pesu suoritettiin noin 50 asteisella TS-vedellä, määrän ollessa 5,0 litraa. Näyte ei saanut kuivua suodatuksen aikana, vaan pesuvettä lisättiin aina tarvittaessa 200 ml:n erissä. Saatu kakku siirrettiin muoviasiaan ja punnittiin.

Pestystä massasta otettiin pieni määrä (noin 0,3 grammaa) TSM analyysia varten. /5/

5.5 Valmennus

5.5.1 Laboratoriovalmennus

Jälkipestystä ja valkaistusta massasta punnittiin noin 400 grammaa (optimaalinen määrä kuivaukseen) valmennusta varten. Tämä massa punnittiin tarkasti ja merkittiin ylös kemikaalilisäyksiä varten tehtävien laskutoimitusten vuoksi. Massat siirrettiin muovidekanttereihin, jonne lisättiin valmennuskemikaalit. Valmennuskemikaalien lisäysmäärät saatiin selville laskemalla. Laskukaavaan tarvittiin sovittu optimaalinen prosenttimäärä kemikaalia, punnittu massa (noin 400 grammaa), kuiva-aineprosentti (KA-%) sekä kemikaalien pitoisuus (g/l). Valmennuskemikaalit lisättiin massaan pipetoimalla ja sekoitettiin mahdollisimman homogeeniseksi. /7/

5.5.1.1 Kuiva-aineen määrittäminen

Valmennusta varten piti selvittää kuiva-aineen prosentuaalinen määrä näytteessä. Punnittiin noin 10 grammaa valkaistua massaa. Punnittu määrä merkittiin ylös ja siirrettiin kvartsiupokkaissa uuniin, 900 °C. Lämpötilan täytyi olla tarpeeksi korkea, että kaikki muut ainesosat paitsi kiinteä TiO_2 poistui näytteestä. Kvartsiupokkaat punnittiin myös, jotta hehkutusjäännös saatiin selville. Kuivattu hehkutusjäännös punnittiin kvartsiupokkaan kanssa ja vähennettiin alkuperäisestä kokonaismassasta. Saatu ”kuivamassa” jaettiin ”märkämassalla” ja kerrottiin vielä 100%:lla, josta saatiin kuiva-ainepitoisuus (KA-%). /11/

4.5.2.1 Anataasin valmennus

Anataasiin lisättävät valmennuskemikaalit olivat K_2O ja P_2O_5 . Kaliumin ennalta sovitettu määrä anataasi näytteelle oli 0,21% ja fosforin määrä 0,32%. Fosforille piti kuitenkin laskettaessa huomioida siellä jo vaikuttava fosfori ja se huomioitiin korjauskertoimella (0,77). Kalium-liuoksen pitoisuus oli 34,6 g/l ja fosfori-liuoksen pitoisuus 108 g/l. Kun KA-% tiedettiin saatiin seuraavalla kaavalla kemikaalimäärät:

$$K_2O:lle = \frac{0,21\% * m * KA - \%}{34,6 \text{ g/l} * 10} \quad (5)$$

$$P_2O_5:lle = \frac{0,32 * m * KA - \%}{108 \text{ g/l} * 10} * 0,77 \quad (6)$$

5.5.1.2 Rutiilin valmennus

Rutiilin kemikaalit olivat K_2SO_4 ja Al_2O_3 . Näiden sovitut prosentuaaliset määrät olivat kaliumsulfaatile; 0,22% ja alumiinioksidille; 0,17%. Pitoisuudet kemikaaleille olivat K_2SO_4 34,6^g/l ja Al_2O_3 19,5^g/l. Rutiilivalmennukseen käytettiin seuraavia kaavoja:

$$K_2O:lle = \frac{0,22\% * m * KA - \%}{34,6 \text{ g/l} * 10} \quad (7)$$

$$Al_2O_3:lle = \frac{0,17\% * m * KA - \%}{19,5 \text{ g/l} * 10} \quad (8)$$

5.6 Kuivaus

Valmennettu massa siirrettiin kvartsisylinteriin. Sylinterin reunat kostutettiin massalla sitä käännellen. Sylinteri siirrettiin uuniin, 240 asteeseen, jossa kuivausaika oli 2 tuntia ja pyörimisnopeus 11s/kierros. Sylinterit asetettiin oikealle kohdalle työntösauvojen avulla molemmista päistä, jotta kuivaus tapahtuisi vakio-olosuhteissa. Kuivausmenetelmä oli sama molemmilla lajeilla. Kuivauksen jälkeen näyte siirrettiin säilytykseen odottamaan murskausvaihetta. Tarvittaessa kosteus pystyttiin määrittämään ohjeen (KP-MM-241) mukaan. /8/



Kuva 8. Kuivausuunin pääty



Kuva 9. Kuivausuunin säätöyksikkö

5.7 Murskaus

Kuivauksen jälkeen näyte oli rakeinen ja melko heterogeeninen raekooltaan. Jäähdytetty näyte murskattiin nuijalla mahdollisimman homogeeniseksi. Murskauksen jälkeen näyte jäi odottamaan kalsinointia.

5.8 Kalsinointi

5.8.1 Kalsinointi laboratoriossa



Kuva 10. Kalsinointi uuni

Kalsinointia varten kuivattu ja murskattu näyte siirrettiin kalsinointia varten tehtyyn kvartsisylinteriin. Näytettä punnittiin noin 20 grammaa . Tarvittavat analyysit lopputuotteelle (tämän työn lopputuote) saatiin tehtyä. Lämpötilat kalsinoitaville näytteille oli ennalta sovittu ja ne olivat, toisin kuin tuotannossa, vakioita koko kalsinoinnin ajan. Lämpötilat vaihtelivat 895 ja 950 asteen (celcius) välillä. Kalsinoinnin siirtymäajat olivat riippuvaisia kidemuodosta. Pyörimisnopeus taas oli sama molemmil-

la kidemuodoilla, esilämmitysasemien ja jäähdytysasemien pyörimisnopeuden ollessa nopeampi kuin itse kalsinoinnin pyörimisnopeus. Esilämmitys- ja jäähdytysasemia oli kaksi ja näiden sijainti uunissa oli sama. Oikeat paikat joka vaiheelle hoidettiin työntösauvoilla, jotka asetettiin molemmille puolille näytettä. Tämä ja lämpötilan vakiointi antoivat varmuuden kalsinoinnin järjestelmällisestä analysoitavuudesta sekä näytteiden samankaltaisesta käsittelystä. Kalsinoinnin jälkeen näyte jäähdytettiin ja analysoitiin. /9/



Kuva 11. Kalsinointiuunin säätöyksikkö

5.8.2 Anataasin kalsinointi

Anataasinäytteiden kalsinointilämpötilaksi asetettiin 950°C. Anataasi näytteen kalsinoinnin esilämmitys- ja jäähdytysaika ovat 15 minuuttia per asema. /20/

5.8.3 Rutiilin kalsinointi

Rutiilikalsinointi suoritettiin kolmessa eri lämpötilassa. Lämpötilat olivat 895°C, 910°C ja 925°C. Esilämmitys- ja jäähdytysaika rutiilille oli 3 minuuttia per asema. /21/

5.9 Jauhatus

Kalsinoidusta näytteestä punnittiin noin 1 g agaattiasiaan. Näytteet jauhettiin kuumamyllyssä vakioasetuksella. /17/

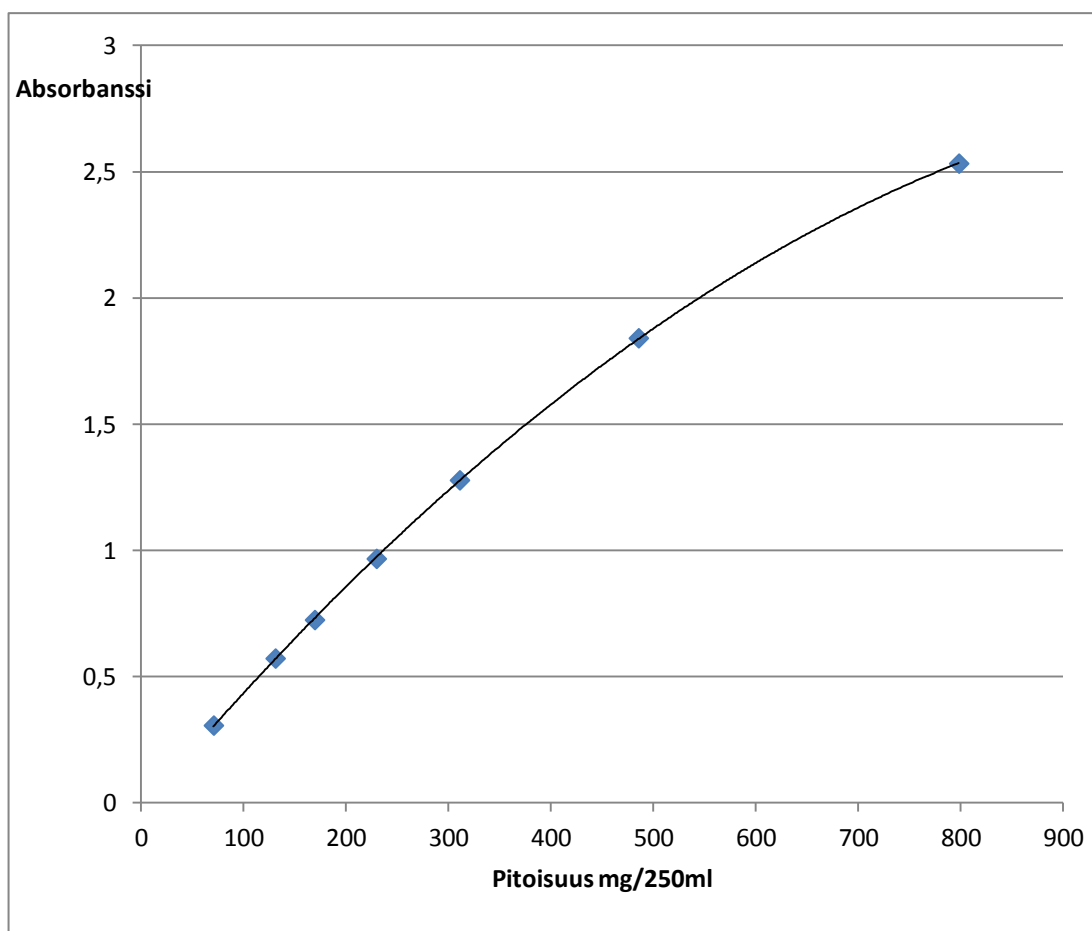
5.10 Absorption lineaarisuuden tutkiminen

UV-spektrofotometrin absorbanssi-arvon ja pitoisuuden välistä yhteyttä tutkittiin tämän työn aikana. Lineaarisuuden maksimiarvoa haettiin pitoisuuden ollessa absorbanssin funktiona. Näytteestä tehtiin analysointisarja, jossa pitoisuus muuttuisi ja tämä analysointisarja ajettiin UV-spektrofotometrillä. Analysointisarjasta tehtiin excel-kuvaaja, josta nähtiin lineaarisuuden loppuminen.

Liian pieni pitoisuus johtaa valon läpäisyyden liian hyvin, eikä laite havaitse partikkelien oikeaa kokoa, määrää ja jakaumaa. Liian suuri pitoisuus, tohtori Jalavan mukaan, johtaisi lineaarisuuden hajontaan absorbanssin ja pitoisuuden välillä. /19/

5.10.1 Näyteanalysointi

26.8.2013 otetuista näytteistä valittiin linjanäyte 256.21 analysoitavaksi. Perustana oli, ettei tulokset olleet linja- eikä lajikohtaisia, vaan analysoitava näyte olisi vapaasti valittavissa päivämäärästä lajista ja linjasta riippumatta. Analysointisarjaa varten laadittiin näytepitoisuudet, jotka toisivat esiin lineaarisuuden taantumisen absorbanssin maksimiarvon ja pitoisuuden välillä. Pitoisuudet laimennettiin tuotannon näytteestä seuraavanlaisesti:



Kuva 12. Absorbanssiarvo eri titaanidioksidipitoisuuksilla

Kuvasta näkyy lineaarisuuden loppuvan pitoisuudella 310,9 mg/250 ml ja käyrän kaareutuvan loivasti jo hieman sitä ennen. Neljannen näytteen poikkeama (pitoisuus 229,7 mg/ 250 ml) voitiin näytteen oman hajonnan vuoksi aika hyvällä varmuudella laittaa lineaarisen alueelle.

6 NÄYTTEIDEN KÄSITTELY JA ANALYSOINTI

Näytteet haettiin tuotannon saostussäiliöistä (256-alkuinen). Lietettä otettiin noin neljä litraa. Näytteiden lämpötila pidettiin yli 60°C analysointia varten.

Opinnäytetyön pohjana pidettiin näytteiden samanlaista käsittelyä, jotta vertailu eri päivien ja linjojen välillä olisi mahdollista. Ensimmäinen näyte (4.6.2013-> linja

256.31) antoi pohjan tulevien näytteiden käsittelyyn. Tietty aikataulu ja metodit prosessoinnille oli suunniteltu jo ennen työn alkua ja ensimmäisen näytteen käsittely antoi varmuuden käsittelymetodeille ja aikatauluille.

6.1 Näytteistä tehtävät analyysit

Näytteestä tehtävät analyysit oli jaettu kolmeen osaan: saostus-, valkaistu- ja kalsinoitu näyte. SFM-käyrä otettiin kaikissa näissä vaiheissa, sekä saostusnäytteestä LA, liukoinen titaani, kokonaistitaani ja saalis-%. Lämpötila pidettiin näytteitä otettaessa noin 60°C. Laskeuma-arvolle oli erityisen tärkeää, että lämpötila oli noin 60 astetta, jotta analysointi onnistuisi. /20, 21/

6.1.1 Saostunäytteen analysointi

Tehtaan saostuksesta haettavasta näytteestä analysoitiin UV-spektrofotometrillä SFM-käyrä, LA ja titaanit. SFM-käyrät ajettiin niin oman laboratorion (tuotekehitys) kuin myös fysiikan laboratorion laitteella. Molemmilla UV-spektrofotometreillä tehtiin analyysit, koska tuotekehityslaboratorion laitteella tehtiin työhön liittyvä valkaistun näytteen SFM-ajo ja fysiikan laboratorion laitteella ajettiin vastaava kalsinoinnin analyysiajo.

6.1.1.1 SFM-arvot

SFM-ajoja varten jokaisesta näytteestä otettiin pieni määrä (noin 5ml) molempien laboratorioden laitteita varten. Tuotekehityslaboratorion UV-spektrofotometrin analyysiin pipetoitiin 65 µl: a 250 ml:n mittapulloon ja fysiikan laboratorion laitteeseen pipetoitiin 2ml dekantteriin. Molempien laboratorioden näyte liuotettiin 5-%:een rikkihappoon. PC-ohjattu laskenta antoi mittausarvot. /12, 13/

6.1.1.2 LA

Laskeuma-arvoa varten mitattiin tarkasti 150 ml lietettä, joka lisättiin 557 ml:a noin 20 asteista TS-vettä. Lieke jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi, jonka jälkeen siitä erotettiin hyvin sekoitettu näyte, joka ylettyi 500 ml:n mittalasissa 22 cm:n korkeudelle. Tästä erottui kaksi faasia: valkoinen faasi laskeutui alas paljastaen vihreän yläfaasin. Vihreän faasin korkeus mitattiin 30 minuutin kuluttua ja merkittiin ylös millimetreissä (tuotannon analysoinnissa käytetty dimensio). /4/

6.1.1.3 Titaanipitoisuuden määrittäminen

Kokonais- ja liukoista titaania varten pipetoitiin 50ml:a saostusnäytettä mittapulloon, jossa oli 164 ml:a noin 20 °C TS-vettä. Titaaniliete jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi, jonka jälkeen siitä otettiin suodatuksen kautta liukoiseen titaaniin analysoitava näyte ja pipetoimalla kokonaistitaania varten näyte. Molempiin näytteisiin lisättiin pieni määrä vahvaa rikkihappoa säilyvyyden vuoksi ja lopuksi titrattiin liukoisen- ja kokonaistitaatin saamiseksi.



Kuva 13a. Titrausvälineet



Kuva 13b. Titrausta edeltävän pelkistyksen sekoitusastiat

6.1.1.3.1 Liukoinen titaani

Suolahapolla (37%) liuotettiin neliarvoinen, liukoinen titaanipigmentti näytteestä. Tähän lisättiin rikkihappoa (95-97%) minkä jälkeen neliarvoinen titaani pelkistettiin Nagazono-pelkistimellä kolmiarvoiseksi. Redox-titrausta käyttämällä liuos titrattiin, käyttäen titrantti ferrialunaa (1/16) ja indikaattorina kaliumrodanidia.

Seuraava kaava pätee liukoisen titaanin laskemisessa pigmenttinäytteestä:

$$\text{Liuk. TiO}_2 - \% = \frac{V_{\text{titrantti}} \cdot k \cdot c_{\text{titrantti}} \cdot M_{\text{TiO}_2}}{m_{\text{punnitus}} \cdot \frac{200}{250} \cdot 1000} \cdot 100 \quad (9)$$

jossa,

$V_{\text{titrantti}}$ = titrantin kuluma [ml]

$c_{\text{titrantti}}$ = titrantin konsentraatio $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

k = titrantin konsentraation tarkistuksessa saatu kerroin

M_{TiO_2} = titaanioksidin moolimassa $\left(\frac{79,899\text{g}}{\text{mol}} \right)$

m_{punnitus} = punnittu titaanioksidin paino

Suhde 200/250 on laimennus-suhde /14/

6.1.1.3.2 Kokonaistitaani

Titraus tapahtui samalla tavalla kuin liukoisen titaatin titraus.

6.1.1.3.3 Titaanisaalis

Titaanisaalis saatiin vähentämällä kokonaistitaanista liukoisen titaatin määrä ja jakamalla tämä kokonaistitaani määrällä. Saalismäärän dimensiona käytettiin prosenttia, joten jaettu tulos kerrottiin 100%:lla.

$$\frac{\text{kok.}(\text{TiO}_2) - \text{liuk.}(\text{TiO}_2)}{\text{kok.}(\text{TiO}_2)} * 100\% = \text{saalis} \quad (10)$$

6.1.2 Valkaistun massan analysointi

Valkaistun massan SFM-arvot saatiin selville liuottamalla noin 0,3 grammaa pieneen määrään 5-%:een rikkihappoon. Liuos siirrettiin 100 ml:n mittapulloon ja täytettiin 5-%:lla rikkihapolla. Tämä liuos siirrettiin sekoitukseen, jossa ultraäänellä saatiin näytteestä hyvinkin homogeeninen. Tästä sekoitetusta liuksesta pipetoitiin 300 µl:n näyte uuteen 100 ml:n mittapulloon, joka taas täytettiin 5-%:lla rikkihapolla. Tämä mittapullo siirrettiin ultraääni sekoitukseen, jonka jälkeen se oli analysointivalmis. UV-spektrofotometrillä ajettiin näytteestä SFM-käyrä. /20/



Kuva 14. Ultraäänihaude

6.1.3 Kalsinoidun näytteen analysointi

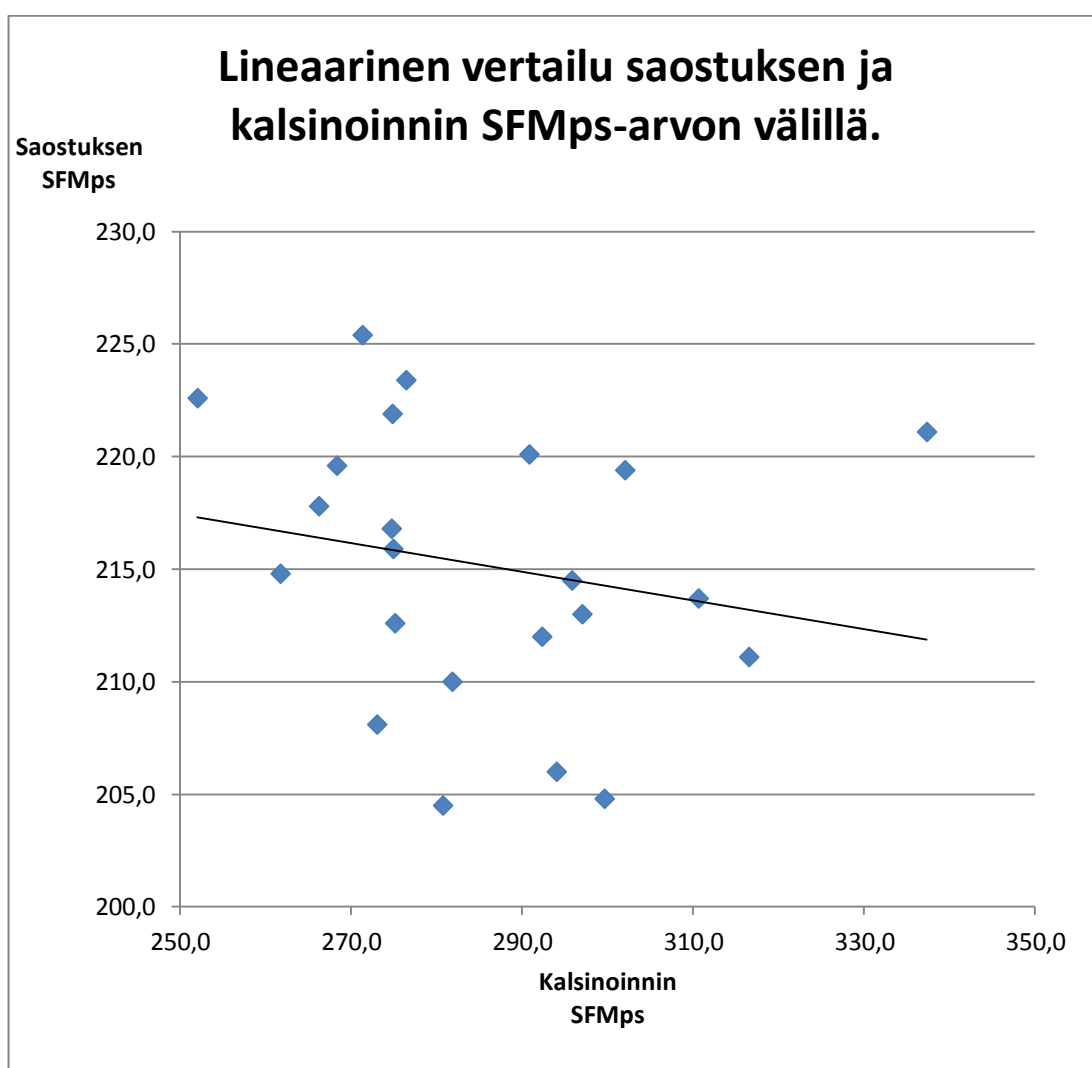
SFM-analyysia varten kalsinoitu näyte jauhettiin, jotta halutut ominaisuudet tulisivat esille. Kalsinoitu näyte analysoitiin fysiikan laboratoriossa, jossa ajettiin SFM-käyrät UV-spektrofotometrillä sekä analysoitiin rutiiliprosentit ja pinnoitteiden määrät. SFM-arvot saatiin yhden päivän sisällä, mutta rutiiliprosentit ja pinnoitteet, näytteen pysyvyyden ansiosta, pystyttiin analysoimaan pidemmänkin ajan puitteissa. /18/

7 TYÖN TULOKSET

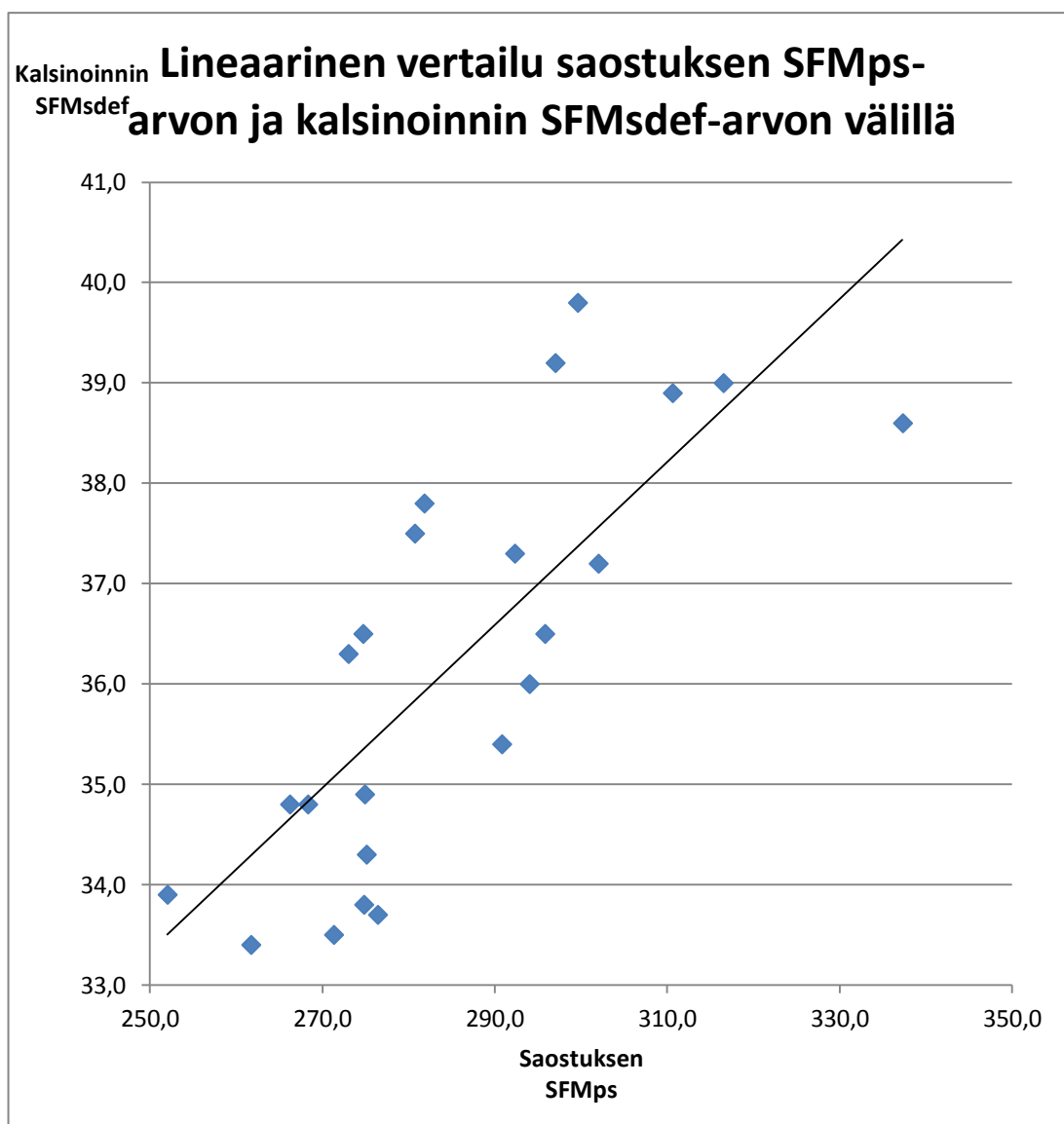
Työn tuloksissa tarkastellaan saatujen tulosten merkittäviä osioita, visualisoidaan mitattuja tuloksia, perustellaan työn tuloksia sekä käydään tuloksia lävitse yksityiskohtaisesti vaihe vaiheelta.

7.1 Tulosten käsittely

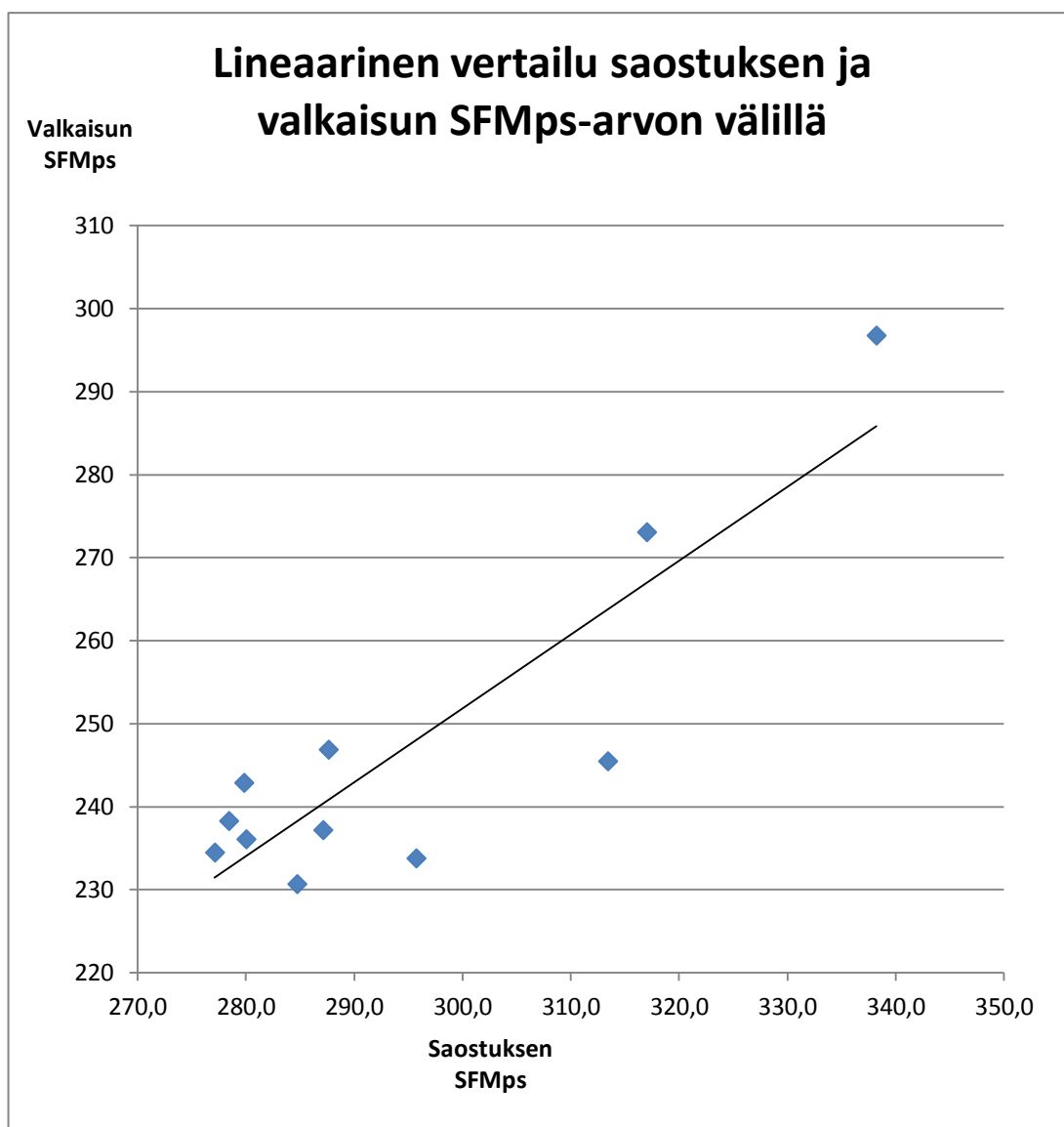
Korrelaatioita varten haluttiin tuotannosta otettavilla näytteillä olevan jo perustavaa laatua olevia eroja, jotta vaikuttavat muutokset nähtäisiin prosessin edetessä. Isoilla muutoksilla tulleet korrelaatiot pohjustaisivat tuotteen prosessivaiheiden yhtäläisyyksiä. Mitä isommat olisivat muutokset korrelaation pysyessä korkealla (min = 0 ja max = $\pm 1,0$), sitä luotettavampaa lopputulos on. Esimerkkeinä voidaan esittää eri arvoilla lineaarinen korrelaatio:



Kuva 15. Lineaarinen vertailu saostuksen SFMps-arvon ja kalsinoinnin SFMps-arvon välillä (rutiili). Korrelaatio kerroin -0,21.



Kuva 16. Lineaarinen vertailu kalsinoinnin SFMsdef-arvon ja saostuksen SFMps-arvon välillä (rutiili). Korrelaatio kerroin 0,78.



Kuva 17. Lineaarinen vertailu valkaisun SFMps-arvon ja saostuksen SFMps-arvon välillä (anataasi). Korrelaatio kerroin 0,88.

Kuvat 15-17 esittävät lineaarisen korrelaatioarvon muuttumisen visuaalisena näyttönä. Kuvassa 15 huomattiin lineaarisuuden puuttuvan kokonaan ja korrelaation olevan erittäin pieni, mutta kuvan 17 arvojen vertailu pistekaaviossa osoitti jo suhteellisen hyvää korrelaatiota. Kuvasta 15 voitiin nähdä huono lineaarinen yhteys saostuksen partikkelikoon ja kalsinoinnin tuotteen partikkelikokoon nähden. Saostuksen ja valkaisun vastaava vertailu antoi kuitenkin jo hyviä korrelaatiokertoimia jotka näkyvät visuaalisesti kuvasta 17. Saostuksen SFMps-arvon vertailu kalsinoinnin SFMpsdef-arvoon antoi myös hyvän korrelaatiokertoimen, joka näkyy kuvassa 16.

7.2 Analyysiarvojen luotettavuuden todentaminen

Erilaisia menetelmiä mittausarvojen luotettavuuteen löytyy monia.

7.2.1 Hajontaväli

Hajontaväliä käytettiin myös eräänä perustana luotettavaan arvojen analysointiin. Arvojen minimi- ja maksimiarvon välinen ero otettiin ylös ja tulkittiin prosentuaalis- ta heittelyä. Esimerkkinä 910 °C kalsinoidun tuotteen partikkelikoon hajonta oli vä- lillä 204,5-225,4nm. Antaen 20,9nm:n vaihteluvälin, joka suhteessa maksimiarvoon on vain 9,27%. Pieni vaihteluväli antoi lisää luotettavuutta, mutta korrelaation tulkin- taan se toi varovaisuutta. /21/

Taulukko 3. Saostuksen mittaisarvojen laskennallisia arvoja

Rut. Saos.	Keskiarvo	Hajonta	Min	Max	Max- Min
AP	699	50	607	831	224
SFMps	286,4	19,5	252,0	337,3	85,3
SFMpsef	405,9	21,3	365,3	458,1	92,8
SFMsef	38,5	1,6	34,7	41,8	7,1
abs (550/1100)	1,27	0,13	1,00	1,58	0,58
b*calc	-4,11	0,68	-5,37	-2,43	2,94
Aggreg.	35,8	5,8	26,9	45,4	18,5
SFM3	86,5	5,3	76,9	99,3	22,4

Taulukko 4. Valkaisun mittausarvojen laskennallisia arvoja

Rut. Valk.	Keskiarvo	Hajonta	Min	Max	Max-Min
AP	658	32	602	720	118
SFMps	252,2	10,5	239,2	275,8	36,6
SFMpsef	382,7	14,2	356,8	410,8	54,0
SFMsdef	41,3	1,0	38,9	43,0	4,1
abs (550/1100)	1,39	0,11	1,19	1,63	0,44
b*calc	-4,98	0,38	-5,67	-4,20	1,47
Aggreg.	55,2	5,6	45,3	65,3	20,0
SFM3	94,9	4,3	87,0	104,0	17,0

Taulukko 5. Kalsinoinnin tuotteen mittausarvojen laskennallisia arvoja

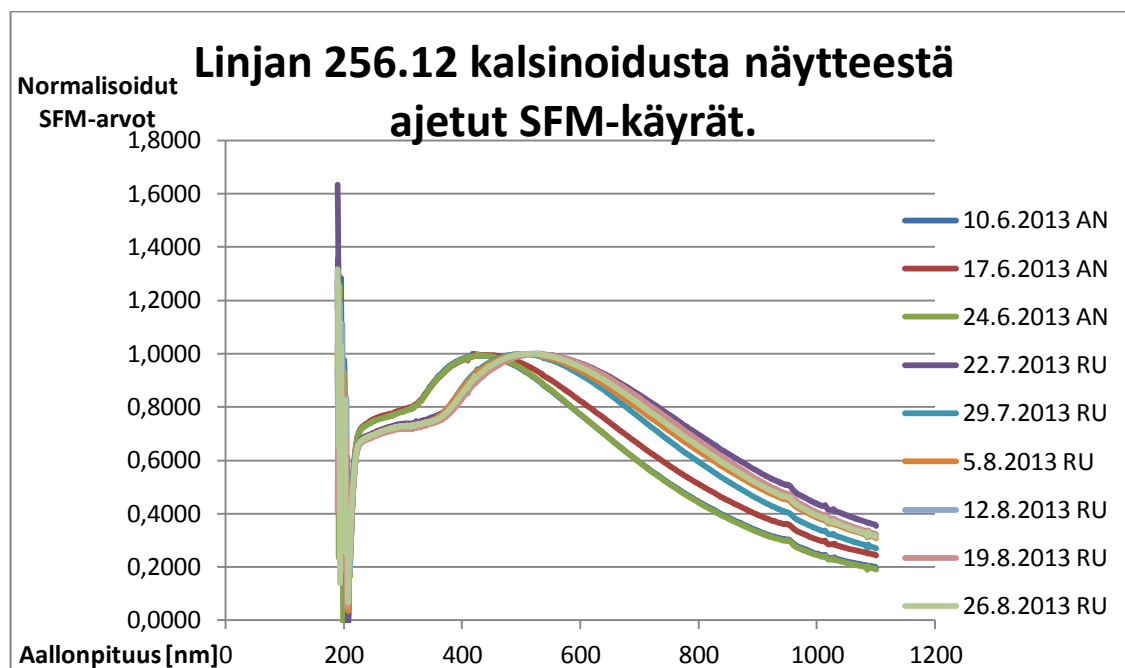
Rut. Kals.	Keskiarvo	Hajonta	Min	Max	Max-Min
AP	519	12	499	536	37
SFMps	215,2	6,0	204,5	225,4	20,9
SFMpsef	273,7	7,9	258,7	289,2	30,5
SFMsdef	36,2	2,0	33,4	39,8	6,4
abs (550/1100)	3,29	0,27	2,82	3,87	1,05
b*calc	-7,32	0,29	-7,85	-6,83	1,02
Aggreg.	21,6	3,5	16,7	27,0	10,3
SFM3	150,4	12,7	131,5	176,1	44,6

Taulukot 3-5 esittävät rutiili-kidemuodon laskettuja arvoja. Taulukoissa nähdään laskennallisten arvojen muutosta saostuksen, valkaisun sekä kalsinoinnin tuotteen välillä.

7.2.2 SFM-käyrien tulkinta luotettavuuden suhteen

Analysoinnin luotettavuuden todentamiseen voitiin käyttää SFM-käyrien samankaltaisuutta. Tätä varten käyrien arvot normalisoitiin, jotta visuaalisesti nähtäisiin käyrien yhtäläisyys. (liitteet 3, 4 ja 5)

Näytteistä tehtiin yhteneväisyys taulukot linjoittain sekä lajeittain. Tässä esimerkki linjoittain tehdystä käyrien yhteenvedosta. Tarkasteltava linja on 256.12, jossa opinäytetyön aikana tuotannossa oli ajossa sekä anataasia että rutiilia. Seuraava taulukko esittää hyvin lajien hienoista eroa SFM-analysoinnissa kalsinoinnin jälkeen sekä lajin omaa samanlaisuutta analysoinnissa.



Kuva 18. linjan 256.12 SFM-käyrät normalisoituna

Taulukossa AN = anataasinäyte ja RU = rutiilinäyte.

7.3 Saostusnäytteet

7.3.1 LA

Laskeuma-arvojen vaihteluväli, eli minimin ja maksimin ero, oli 25-69mm. 69mm:n kuitenkin ollen yksittäinen maksimiarvo ja keskiarvo laskeuma-arvoille 37:llä arvolla 33,3mm. Hajonnan voitiin sanoa olevan erittäin pientä (yli 62% osui alueelle 33 ± 4 mm ja 81% alueelle 33 ± 5 mm) ja tästä johtuen näytteet olivat hyviä analysoitavaksi, mutta pienen hajonnan vuoksi heikkoja selvän korrelaation tulkinnassa. Laskeuma-arvon korrelaatiota muihin arvoihin piti tästä syystä tulkita varoen.

7.3.2 Saalis

Liukoisen ja kokonaistitaanin mittausarvot vaihtelivat rajusti. Titratun saaliin määrää verrattiin laskennalliseen saaliiseen. Saaduista vertailuista saatiin lineaarisen vertailun avulla laskennalliselle saaliille oma laskentakaava. Tätä voidaan käyttää jopa tuotannon analysoinnissa. /20/

7.3.3 Ydin-%

Ydinprosentti määrät olivat suuresti lajikohtaisia, rutiililla sen ollessa 1,55-2,40% ja anataasilla vain 0,6-0,7%. Ydin-% olikin työssä yksi suuresti tarkkailtu arvo, mutta kaiken kaikkiaan vain pieniä korrelaatiota antava. /17/

7.3.4 Aallonpituus absorbanssin maksimiarvolla

Aallonpituuden arvoilla tutkittiin kahden tyyppistä merkitystä opinnäytetyöhön: korrelaatiota muihin arvoihin kaikissa vaiheissa ja SFM-käyrien visuaalista muutosta prosessin edetessä. SFM-käyrien visuaalista kuvaa tutkiessa käyrät normalisoitiin (jaettiin maksimi arvolla) jotta maksimipisteen kautta saatiin käyrille selvä visuaalinen yhteneväisyys. (liitteet 3, 4 ja 5) Aallonpituuden vaihteluväli heitteli 607 ja 831nm välillä, huippuarvojen ollessa yksittäiset arvot jotka erottuvat yleiskuvasta. Rutiilin saostusnäytteiden aallonpituuden keskiarvo oli 698,5 nm ja anataasin vastaava 689,7 nm. Vaihteluvälistä kertoi paljon yhden minimin ja maksimin poisto rutiilin aallonpituus arvoista: minimi nousi 607:stä 640:een ja maksimi putosi 831:stä 767:een. Eli minimi läheni keskiarvoa 4,7% ja maksimi puolestaan 9,16% keskiarvoon verrattuna, pelkästään piikkiarvojen poiston ansiosta.

7.3.5 SFM-arvot

SFM-arvojen lopputuloksissa pääkiinnostus kohdistettiin partikkelikoon (SFMps) mahdolliseen korrelaatioon itsensä kanssa saostuksen ja kalsinoinnin välillä, sekä

tämän lisäksi yksittäiseen mittausarvoon, pääpainon ollessa SFM-arvoissa. Lisäksi tutkimuksiin lisätty saostus-valkaisu välinen korrelaatio oli tutkinnan alla.

Mittausarvoissa ei löydetty mitään poikkeavaa tai häiritsevää ja korrelaatio arvot saostusnäytteen sisällä olivat normaaleja.

7.3.6 Laskennallinen saalis

Laskennalliseen saaliiseen pohjana oli tohtori Kallioisen tekemä edeltävä tutkimus. Tätä mittausarvoa varten oltiin laskettu anataasille kaava saaliin laskemiseen *abs* (205-250)-arvolla. Se muuttui saaduilla arvoilla rutiilille seuraavanlaiseksi:

$$97,47758 - 51,98982 * abs(205 - 250) \quad (11)$$

Anataasille saatiin seuraava kaava:

$$97,692 - 80,041 * abs(205 - 250) \quad (12)$$

Näitä kaavoja käytettäessä saatiin korrelaatioksi rutiilille ja anataasille molemmille 0,95. Tämä antaa jo erinomaisen korrelaation kun tarkastellaan esimerkkejä lineaarisesta korrelaatiosta.

7.4 Valkaistut näytteet

Valkaistusta näytteistä ajettiin vain SFM-käyrät ja siihen liittyvät mittausarvot. Mittausarvoja verrattiin saostuksen vastaaviin arvoihin korrelaatiota varten.

7.4.1 Saostus-valkaisu korrelaatio

Saostuksen ja valkaistun tuotteen ominaisuuksien välille päätettiin ottaa myös korrelaatio vertailua. Tämä onnistunut lisäys työnkuvaan antoi erittäin isoja korrelaatio arvoja (yli 0,9) usealle vertailtavalle mittausarvolle. Melkein kaikki analysoitavat arvot antoivat viitteitä suorasta ja selvästä korrelaatiosta saostuksen ja valkaisun vä-

lillä, jopa SFMps, joka tutkituista arvoista oli tärkein, antoi hyviä tuloksia korrelaation suhteen. (liitteet 6 ja 7)

7.5 Kalsinoidut näytteet

7.5.1 Saostus-kalsinointi korrelaatio

Selvää korreloivaa yksittäistä mittausarvoa saostuksesta ei löytynyt, joka olisi korreloinut hyvin kaikkien kalsinoinnin mittausarvojen kanssa. Edes suurimman osan kanssa korreloivaa mittausarvoa ei löytynyt saostuksesta. Joitakin yksittäisiä ja hajanaisia korrelaatioita löytyi, mutta yksittäiset korrelaatiot eivät anna tarpeeksi luotettavuutta näin pienillä arvoilla (maksimi korrelaatio rutiililla 0,81 ja anataasilla 0,60).

Kalsinoinnin tuloksista löydettiin selviä mittausarvoja, jotka antoivat korrelaatiota useamman kuin kolmen saostuksen mittausarvon kanssa. Selviä monikorrelaatioita antoivat rutiilin SFMsdef-, L*calc- ja aggregaattiarvo saostuksen mittausarvojen kanssa. Tämä oli kuitenkin hieman kalsinointilämpötila riippuvaista. Korrelaatioarvot rutiililla näille kalsinoinnin mittausarvoille verraten saostuksen arvoihin olivat useaan otteeseen jopa yli 0,70; parhaimmillaan ylten kokonaismaksimiarvoon 0,81. Anataasi ei kokonaisuudessaan antanut yhtä hyviä korrelaatio tuloksia vaan taulukon arvot olivat epäloogisia ja liian pieniä hyvään korrelaatioon. (liitteet 8 ja 9)

8 VIRHEARVIOINTI

Virheet ja analysointihajonta kuuluvat laboratorio työhön ja kuuluu ottaa huomioon päätelmiä ja yhteenvetoa tehtäessä. Virheet pitää minimoida jo ennen työn alkua ja työtä tehdessä. Rajallisen ajan vuoksi virhe tarkistusta ei yhden päivän yhdelle linjalle tehty. Tulosten oikeellisuutta tarkasteltiin eri lämpötilojen (rutiili) kautta, edellisten tutkimusten kautta ja tutkimalla itse näyteanalyysin todenmukaisuutta.

8.1 Inhimilliset virheet

Inhimilliset virheet sijoittuvat näytteen analysoimiseen. Muutenkin käsin tehdyt mitaukset voivat tuoda virhettä tuloksiin, mutta näiden ollessa kuitenkin hyvin pieniä. Tähän virhemahdollisuuteen ei voida muulla tavalla vaikuttaa kuin olemalla tarkka työssään.

8.2 Käsittelyvirheet

Virheet käsittelyssä voisivat näkyä jo ennen lopputuotteen analysointia. Ainakin jos sekaannus tapahtuu lajien välillä. Muutenkin käsittelyvirheet näkyisivät loppuanalyseissä selvinä eroina arvoissa. Käsittelyvirheitä varten näytteet merkittiin huolella, joka vaiheessa ja käsittelyvaiheet käytiin lävitse useaan kertaan ennen itse käsittelyä. Tähänkin virhemahdollisuuteen analyysiarvojen todentaminen ja aiemmin tehtyjen tutkimusten hyödyllistäminen on tarpeellista (ks. 7.2 analyysiarvojen luotavuuden todentaminen).

8.3 Laitteistovirheet

Virheet laitteissa eivät välttämättä näy välittömästi, mutta lopputuoteanalyysi antaa tarkkoja tietoja onko prosessointi onnistunut. Kuitenkaan pieniä heittoja esimerkiksi kalsinoinnin lämpötiloissa ei välttämättä huomata edes lopputuoteanalyysissä, vaan näytteen arvot sekoittuvat massaan vaikka kuinka etsisi arvojen heittelyä sisäisesti tai vaihteittain.

8.4 Virheellinen näyte

Tehtaan tuotannossa tapahtuva virhe näkyy myös tehtaan analyyseissä. Kyseinen virhe katsottiin tietyllä tapaa hyödylliseksi korrelaatioita tutkittaessa. Isot hajonnat

yhden vaiheen yhden mittausarvon välillä eri päiviin verrattaessa antaisi korrelaation löytyessä paremman varmuuden korrelaatiosta.

8.5 Hajonta ja pisteiden vähyys

Mittausarvojen pienet vaihteluvälit eivät ainakaan vahvista korrelaation olemassa oloa, koska korrelaatio pysyy vaikka arvovälit olisivat isoja, jos vain käsittely on onnistunut sovitulla tavalla. Pisteiden, eli mittausarvo määrien, vähyys antoi myös kyseenalaistusta korrelaatioiden tulkitsemiseen. Kymmenen näytettä per linja ja neljä linjaa per opinnäytetyö ei tuo tarvittavaa varmuutta päätöksen tekoon.

9 TULOSTEN TARKASTELU

Esille tuloksista kannattaa nostaa erityisesti saostuksen ja valkaisun välinen vahva korrelaatio ja sen antamat mahdollisuudet. Saostuksen ja kalsinoinnin välisestä korrelaatiosta kannattaa huomioida SFMpsef-arvon, aggregaatin sekä L*calc-arvon moninaiset korrelaatiot saostukseen verratessa. Tässä kuitenkin kannattaa ottaa huomioon myös rutiilin ja anataasin erot korrelaation vahvuudessa.

Laskennallisen ja saadun saaliin välinen korrelaatio ja sen tuoma mahdollisuus on uusi kohde, jota voidaan hyödyntää jopa tuotannon analysoinnissa. Tuloksista tehdyt kaavat tuovat uuden mahdollisuuden saaliin määrittämiseen.

Kalsinoidun näytteen SFMps, joka oli alkuperäinen korrelaation kohde, ei antanut tarpeeksi isoa korrelaatiota saostuksen arvoihin. Pieni hajonta kertoi hyvistä prosesseista, mutta toisaalta vaikeutti arviointia hajonnan pienuudesta johtuen.

Rutiiliprosentti oli myös yksi vahvoista ennakkoon mietityistä arvoista, joka voisi antaa vahvan korrelaation saostuksen näytearvoihin. Merkittävää korrelaatiota ei kuitenkaan löytynyt, mutta rutiiliprosenttiarvoissa ollut minimaalinen vaihteluväli on

voinut piilottaa korrelaation. Saaduilla tuloksilla ja arvoilla ei kuitenkaan saatu min-käänlaista korrelaatiota saostusarvojen kanssa.

10 PÄÄTELMÄT JA JATKOTOIMENPITEET

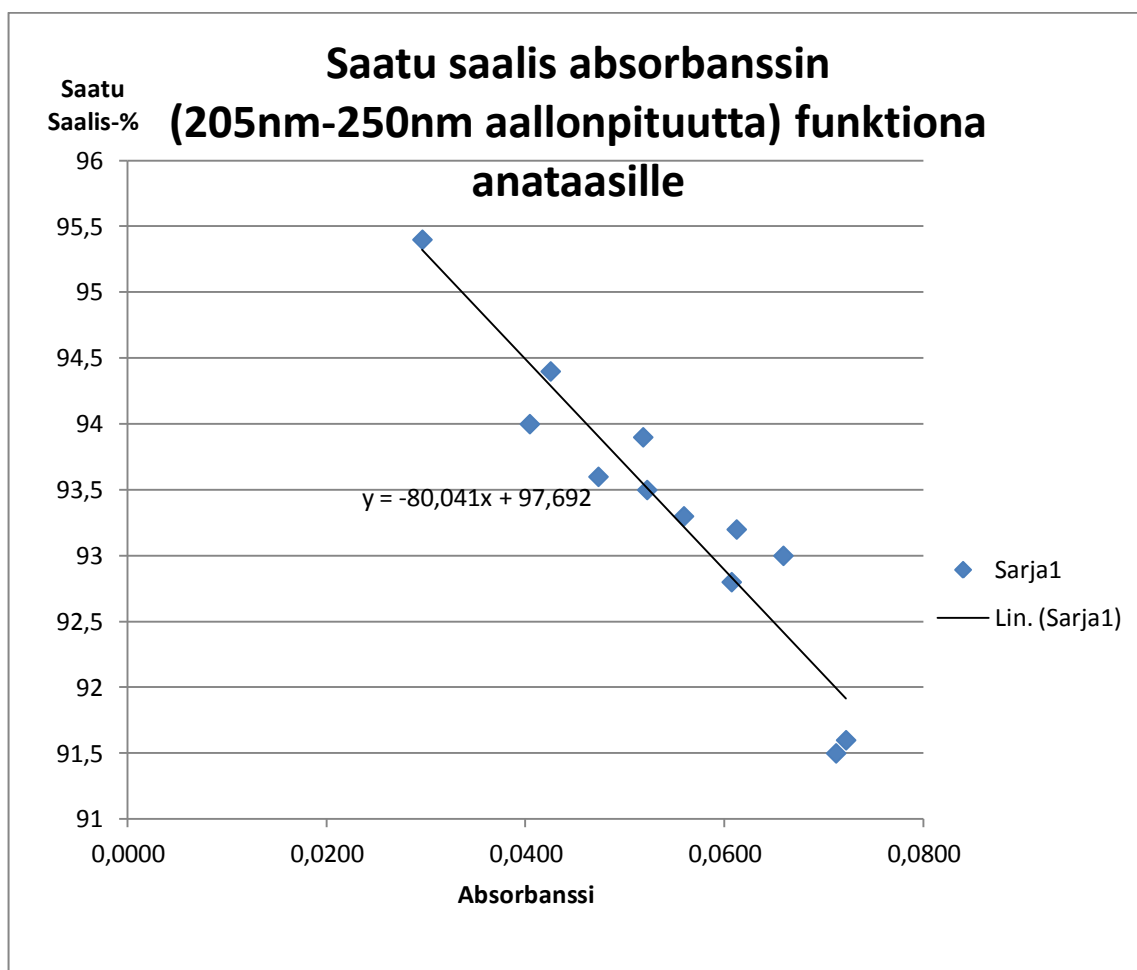
Loppu yhteenvedona voitiin päätellä, että saostuksen ja valkaisun välinen korrelaatio on vahva ja selvä tukipilari tuleville tutkimuksille. Tulevat tutkimukset ovat tarpeellisia lisätiedon saamiseksi, miten edellä mainittua vahvaa korrelaatiota voidaan soveltaa tehtaan tuotantoon. Mahdollinen tutkimus valkaisun ja kalsinoinnin välisestä korrelaatiosta on erittäin toivottu ja korrelaation löytyminen toisi valtavan hyötymahdollisuuden yritykselle.

Saostuksen ja kalsinoinnin välinen kohtalainen korrelaatio kolmella mainitulla arvolla (SFM_{sdef}, aggregatti ja L*_{calc}) on myös tutkimisen arvoinen. Monikorrelaatioregressiomatriisi tyyppinen tutkimus ja sovellus mittausarvoista voisi tuoda jo selvän korrelaation, mutta mittausarvojen vähyys voi nousta tässä tilanteessa haitaksi. Tohtori Jalavan jo aiemmin tekemän monikorrelaatioregressiomatriisin kautta voitaisiin aloittaa lisätutkimus saostuksen ja kalsinoinnin yhteyden välille.

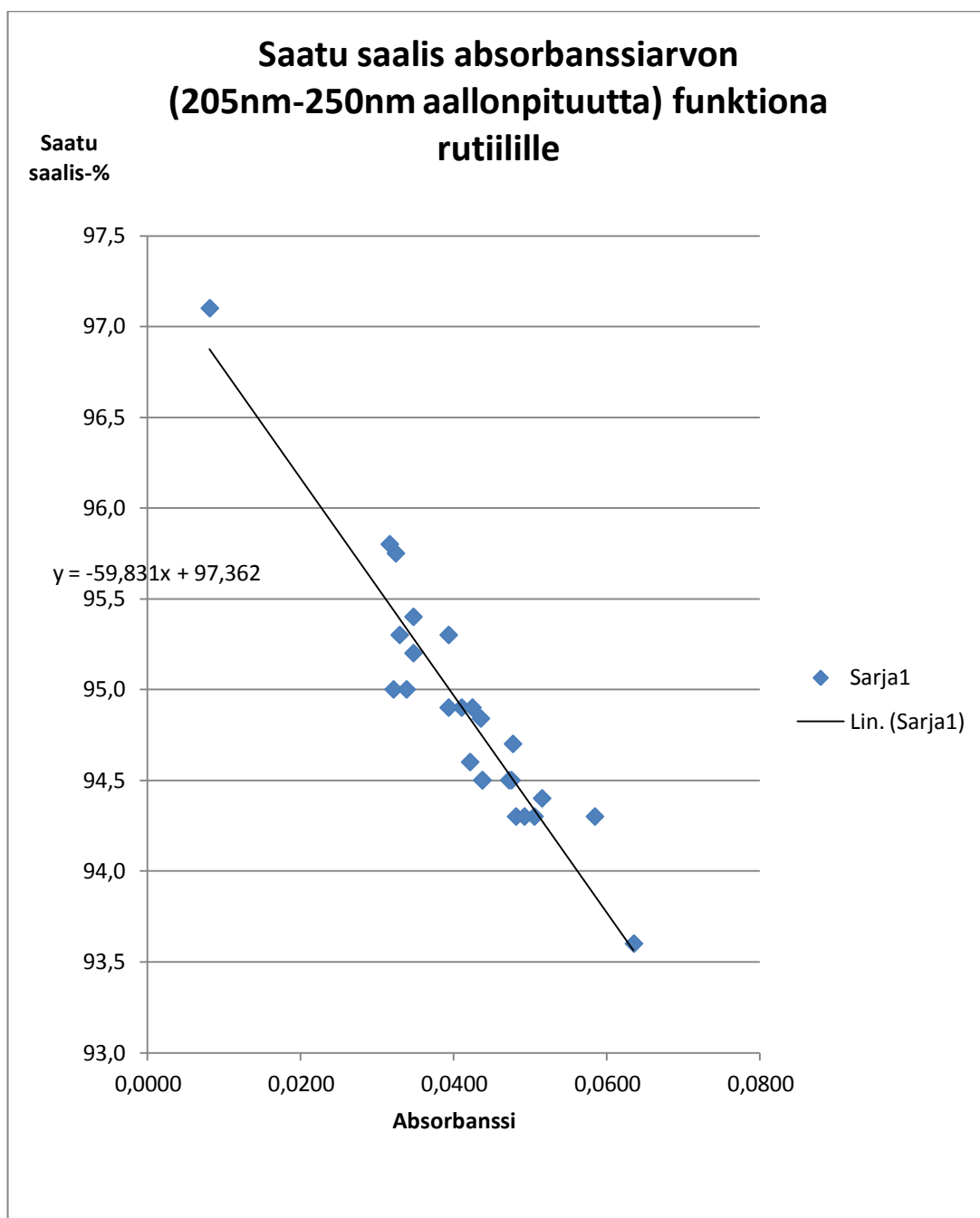
LÄHTEET

1. Evilampi, T, FINNTITAN pigmentit ja niiden valmistus Porissa, Paino-
rauma Oy, 05/1990
2. Tavare, N. S., Industrial crystallization, Process simulation analysis and
design, Dan Luss, University of Houston, Houston Texas, ISBN 0-306-
44861-0
3. Jalava, J., Formation of TiO_2 pigment particles in the sulphate process – a
methodological study, Turku yliopisto 2000, ISBN 952-91-2551-8
4. Häkli, M., Sachtleben pigments sisäinen työohje, TL-TO-09, versio 7,
2010
5. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen työohje, TL-TO-11, versio
8, 2012
6. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen määrittäminen menetelmä, KP-
MM-579, versio 4, 2011
7. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen työohje, TL-TO-12.1, ver-
sio 6, 2010
8. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen työohje, TL-TO-13.1, ver-
sio 7, 2011
9. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen työohje, TL-TO-13.2, ver-
sio 6, 2010
10. Jalava, J., Vallinen, I., Sachtleben pigments sisäinen määrittäminen menetelmä,
KP-MM-015, versio 13, 2010
11. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen määrittäminen menetelmä, KP-
MM-579, versio 4, 2011
12. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen työohje, TL-TO-18, versio
4, 2011
13. Martikainen, K., Sachtleben pigments sisäinen määrittäminen menetelmä, KP-
MM-312, versio 7, 2011
14. Häkli, M., Sachtleben pigments sisäinen määrittäminen menetelmä, KP-MM-
375, versio 6, 2013
15. Tikka, T., uuden laboratoriomenetelmän kehittäminen ja soveltaminen ti-
taanidioksidipigmentin märkäjauhatukseen, SAMK, 2013

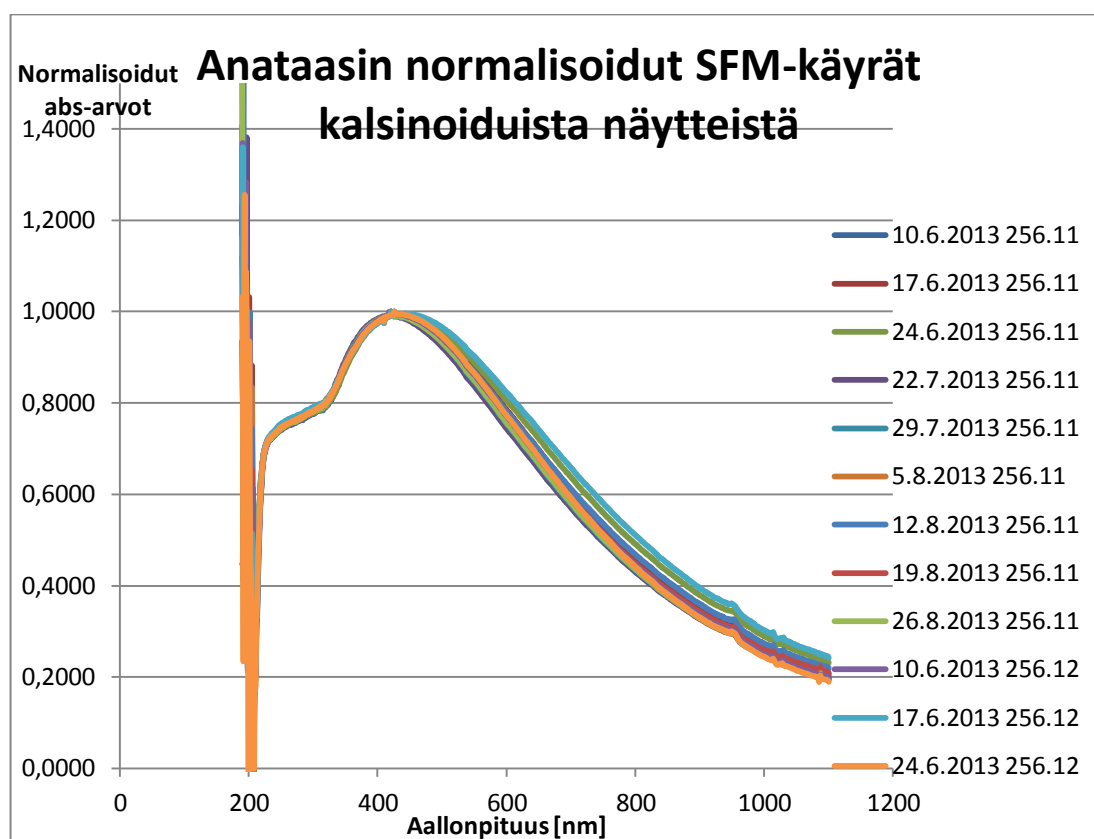
16. Lindholm, M., Lämmönvaihtimien likaantuminen titaanidioksidipigmentin valmistusprosessissa, diplomityö, Oulun yliopisto, 2004
17. Jalava, J., Regressiomalleja eräille ytimien, saostuksen ja kalsinoinnin poiston tulosmuuttujille selittäjinä muuttujia tetrasta uunin poistoon, Pori, 2003
18. Jalava, J., The progress of TSM: UV-TSM project with a brief review of hydrolysis, 2010
19. Jalava, J., suullinen tiedonanto, 2013
20. Kallioinen, J., suullinen tiedonanto, 2013
21. Lamminmäki, R., suullinen tiedonanto, 2013



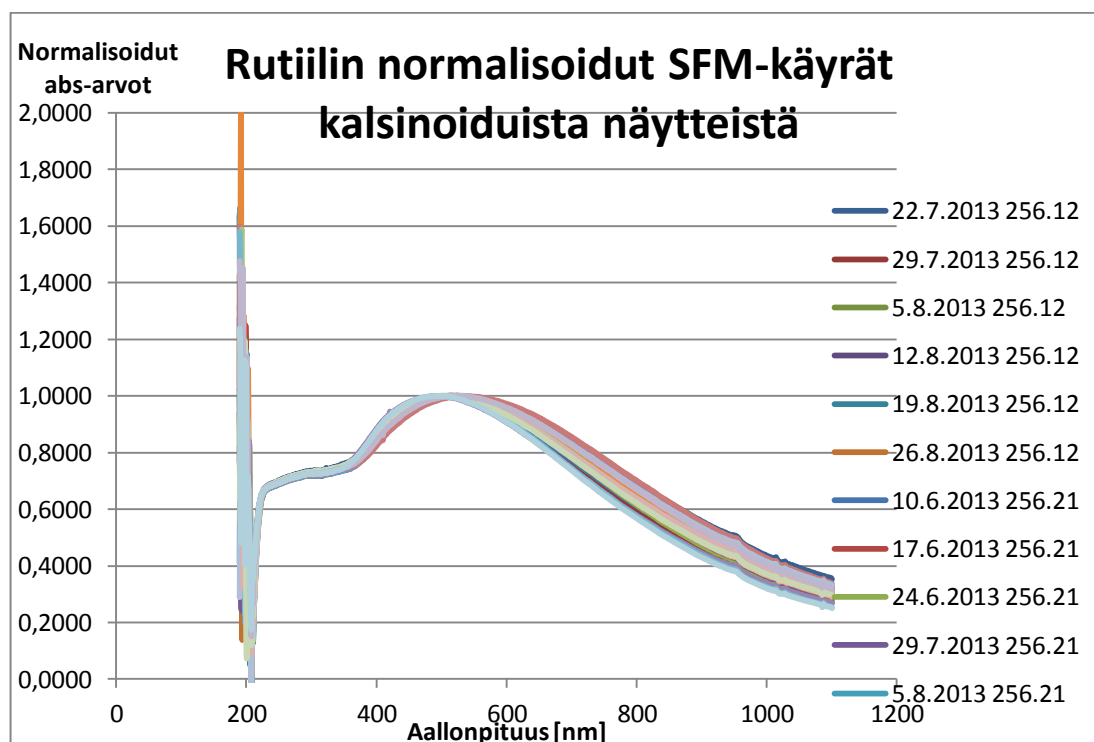
Kuva 19. anataasin saalis absorbanssin funktiona



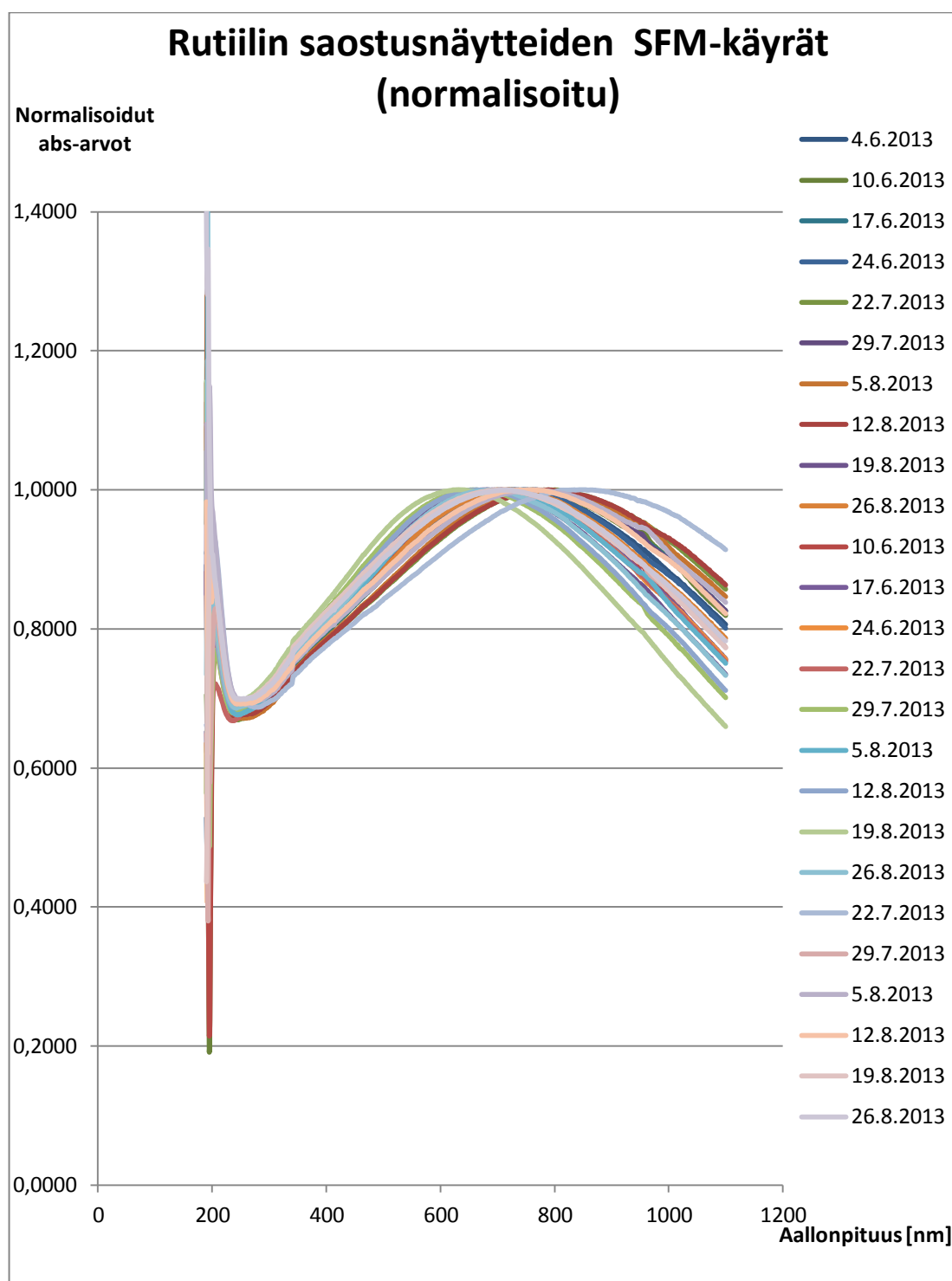
Kuva 20. rutiilin saalis absorbanssin funtiona



Kuva 21. anataasin kalsinoinnin normalisoidut absorbanssi-arvot aallonpituuden funtiona



Kuva 22. rutiilin kalsinoinnin normalisoidut abs-arvot aallonpituuden funktiona



Kuva 23. rutiilin saostuksen normalisoidut abs-arvot aallonpituuden funktiona

Taulukko 6. UV-spektrofotometrin tuloksia

Pipetoitu määrä	<u>0,040ml</u>	<u>0,080ml</u>	<u>0,100ml</u>
Pitoisuus (mg/250ml)	70,7	131	169,4
Abs max	0,3071	0,5726	0,7251
Aallonpituus	725	718	723
Pipetoitu määrä	<u>0,150ml</u>	<u>0,200ml</u>	<u>0,300ml</u>
Pitoisuus (mg/250ml)	229,7	310,9	485,5
Abs max	0,9675	1,2786	1,8412
Aallonpituus	724	720	714
Pipetoitu määrä	<u>0,500ml</u>		
Pitoisuus (mg/250ml)	798,2		
Abs max	2,5331		
Aallonpituus	643		